

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-002682

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C03C 3/064
C03C 3/062
C04B 35/46
C04B 35/495
H01B 3/02
H01B 3/08
H01G 4/12
H01P 7/10

(21)Application number : 2001-188241

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 21.06.2001

(72)Inventor : FURUSE TATSUJI
HIRAHARA SEIICHIRO
NAKAZAWA HIDEJI

(54) LOW-SOFTENING-POINT GLASS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND LOW-TEMPERATURE-SINTERING CERAMIC COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce low-softening-point glass without essentially comprising PbO and SiO₂, and to obtain a low-temperature-sintering ceramic composition having high Q-value which allows low temperature sintering with low-resistance conductors such as Cu, Ag by combining the glass with ceramics.

SOLUTION: The low-temperature-sintering ceramic composition comprises 100 pts.wt. of at least one ceramic powder selected from the group consisting of MgTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄, BaTi₄O₉, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, (Mg, Ti)₂(BO₄)O, ZrO₂, and 1-20 pts.wt. of low-softening-point glass comprising 10-30 wt.% of SiO₂, 10-60 wt.% of at least one selected from the group consisting of MgO, CaO, BaO and SrO, 20-50 wt.% of at least one selected from Al₂O₃ and B₂O₃, and 0-30 wt.% of at least one selected from the group consisting of Li₂O, Na₂O and K₂O, the sum of the components being 95 wt.% or higher, wherein the glass has a softening point of 600° C or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-2682

(P 2003-2682A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003. 1. 8)

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I		テマコード (参考)
C 0 3 C	3/064		C 0 3 C	3/064	4G030
	3/062			3/062	4G031
C 0 4 B	35/46		C 0 4 B	35/46	C 4G062
	35/495			3/02	A 5E001
H 0 1 B	3/02		H 0 1 B	3/08	A 5G303
審査請求		未請求	請求項の数 5		OL
			(全 7 頁)		最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-188241 (P2001-188241)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(22) 出願日	平成13年6月21日 (2001. 6. 21)	(72) 発明者	古瀬 辰治 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式 会社総合研究所内
		(72) 発明者	平原 誠一郎 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式 会社総合研究所内
		(72) 発明者	中澤 秀司 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式 会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低軟化点ガラスとその製造方法、並びに低温焼成磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 PbO 、 SiO_2 を主体とすることなく軟化点の低いガラスを得、これセラミックスと複合化させることによってCu、Agなどの低抵抗導体との低温焼成が可能であって、Q値の高い低温焼成磁器組成物を得る。

【解決手段】 $MgTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $BaTi_4O_9$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $(Mg, Ti)_2(BO_4)O$ 、 ZrO_2 、の群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス粉末100重量部に対して、 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含み、上記成分の合計量が95重量%以上であり、かつ軟化点が600℃以下である低軟化点ガラスを1～20重量部含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含み、上記成分の合計量が95重量%以上であり、かつ軟化点が600℃以下であることを特徴とする低軟化点ガラス。

【請求項2】30～300℃の熱膨張係数(α)が $80 \sim 150 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1記載の低軟化点ガラス。

【請求項3】 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含み、上記成分の合計量が95重量%以上である粉末混合物を、1200℃以上で熔融した後、平均粒径1～3 μm に乾式粉碎することを特徴とする低軟化点ガラスの製造方法。

【請求項4】 MgTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 BaTi_4O_9 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $(\text{Mg}, \text{Ti})_2(\text{BO}_4)\text{O}$ 、 ZrO_2 の群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス粉末100重量部に対して、 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含み、上記成分の合計量が95重量%以上であり、かつ軟化点が600℃以下である低軟化点ガラスを1～20重量部含有することを特徴とする低温焼成磁器組成物。

【請求項5】30～300℃の熱膨張係数(α)が $80 \sim 150 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4記載の低温焼成磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低軟化点ガラスに関するものであり、具体的には、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサ等の焼結促進助剤として好適に用いることができる低軟化点ガラスと、それを用いた低温焼成磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術】近年においては、携帯電話をはじめとする移動体通信等の発達および普及に伴い、電子回路基板や電子部品の材料として、誘電体セラミックスの需要が増

大しつづつある。

【0003】従来、電子回路や電子部品において、誘電体セラミックスと導通抵抗の小さい Ag 、 Cu 等の内部導体を同時焼成するに際しては、誘電体セラミックスに対して等量程度のガラスを混合せしめて低温焼成化を達成していた。これにより、導体線路の伝送損失は小さくなったが、低温焼成化のために使用したガラスにより材料の誘電損失が大幅に増加して、電子回路基板において共振回路やインダクタンスのQ値が小さくなる等の問題があった。

【0004】そこで、この問題点を解決するために、導通抵抗の小さい Ag 、 Cu 等と同時焼成可能な低温焼成基板に好適な結晶化ガラスが提案されている。例えば、特開平4-292460号公報には、アノサイトチタン酸カルシウム系のガラスと TiO_2 を用い、 Ag 、 Cu 等の内部導体と同時に焼成できる低温焼成基板が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平4-292460号公報等に記載される低温焼成基板では、低温焼成化に配合したガラス成分が焼結後も残存するため、6GHzの測定周波数でQ値が330程度と材料Qとしてはまだ低く、共振回路やインダクタンスのQ値を向上させるためには十分ではないという問題があった。

【0006】このように、Q値を向上させる上では焼結後に残存するガラスを極力低減させることが必要であるが、そのためには、ガラスを結晶化させるか、出発組成におけるガラス量を低減させることが考えられる。しかしながら、ガラスを結晶化させる方法では、ガラスの結晶化温度のバラツキにより焼結挙動の不安定性に起因し、導体等との同時焼成において、反り、ハガレが起こるという問題がある。

【0007】また、従来のガラスの場合、添加量が30重量%よりも少なくなると、1000℃以下の焼成温度では充分な焼結ができず、磁器中に気孔が多数存在し、その結果、誘電損失が増加し、所望のQ値が得られないものであった。

【0008】また、従来より軟化点が600℃以下の低軟化点ガラスが知られているが、従来のガラスは、 PbO を主体とするもの（特開平5-116984号、特開平9-169543号）、あるいは SiO_2 を主体とするもの（特開平8-48956号、特開平10-95633号）である。

【0009】 PbO を主体とするものは、将来的に電子部品から鉛廃絶とする業界全体の動きに反し、環境破壊、人体への悪影響という問題があり、 SiO_2 を主体とするものは、ガラス化が容易であるという特性はあるが、その反面、結晶化が不十分でガラス成分が残留するため、高Q値実現が困難となるという問題がある。

【0010】従って、本発明は、 PbO 、 SiO_2 を主体とすることなく、 $600^\circ C$ 以下の軟化点を有する低軟化点ガラスとその製造方法と、このガラスとセラミックスと複合化させることによって Cu 、 Ag などの低抵抗導体との低温焼成が可能であって、 Q 値の高い磁器を得ることのできる低温焼成磁器組成物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、 PbO などを添加することなく、少量の SiO_2 と、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種、および Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を所定の比率で混合することによって、ガラスの軟化点を下げることができ、さらにかかる低軟化点ガラスをセラミックフィラーに対して少量添加することによって、 Cu などの低抵抗材料と同時焼成可能であり、かつ得られる磁器の Q 値を改善できるという知見を得、本発明に至った。

【0012】即ち、本発明の低軟化点ガラスは、重量比で、 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含み、上記成分の合計量が95重量%以上であり、かつ軟化点が $600^\circ C$ 以下であることを特徴とするものである。

【0013】また、このガラスは、 $30\sim300^\circ C$ の熱膨張係数(α)が $80\sim150\times10^{-7}/^\circ C$ であることによって磁器の熱膨張を高めることができ、磁器を絶縁基板とする配線基板の熱膨張を樹脂を含む絶縁基板からなるマザーボードに対する実装信頼性を高めることができる。

【0014】本ガラス製造工程において熔融温度を $1200^\circ C$ 以上で行い、乾式粉砕法にて平均粒径を $1\sim3\mu m$ とすることにより、低軟化ガラスの熱特性を安定かつ効果的に引き出すことが可能となる。

【0015】さらに、本発明の低温焼成磁器組成物は、 $MgTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $BaTi_4O_9$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $(Mg, Ti)_2(BO_4)O$ および ZrO_2 の群から選ばれる少なくとも1種のセラミック粉末100重量部に対して、上記の低軟化点ガラスを1～20重量部含有するものであって、これにより磁器の低温での焼結性を高めることができるとともに、磁器の $30\sim300^\circ C$ の熱膨張係数(α)を $80\sim150\times10^{-7}/^\circ C$ に制御することもできる。また、焼結の際、前記低軟化点ガラスが、前記セラミック粉末と反応して結晶化し、残存ガラスによる Q 値の劣化を抑制でき、更に高 Q 値を有する磁器

を得ることができる。

【0016】本発明によれば、 PbO などを用いることなく、ガラスの軟化点を $600^\circ C$ 以下に下げることができるとともに、このガラスとセラミックスとを複合化した場合に、ガラス含有量を大幅に低減した場合においても $1000^\circ C$ 以下で焼結することができるために、最終的に得られる磁器の Q 値を向上することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の低軟化点ガラスは、 SiO_2 を10～30重量%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種を10～60重量%、 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種を20～50重量%を必須成分として含むものである。また、任意成分として、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を0～30重量%の割合で含むものである。なお、これらの必須成分および任意成分は合計で95重量%以上とすることによって、軟化点を $600^\circ C$ 以下、特に $580^\circ C$ 以下に低下させることができる。

【0018】各成分の含有量を上記の範囲に限定したのは、 SiO_2 量が10重量%より少ないと、ガラス化が不可能であり、 SiO_2 量が30重量%よりも多いと、セラミックスと複合化した場合、焼成後の磁器中にガラス成分が増えて Q 値劣化の原因となってしまう。 SiO_2 量は、15～20重量%が望ましい。

【0019】 MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種が10重量%よりも少ないと、軟化点を $600^\circ C$ 以下に低くすることができず、60重量%よりも多いと Q 値を低下させてしまう。この MgO 、 CaO 、 BaO 、及び SrO の群から選ばれる少なくとも1種の含有量は30～50重量%が望ましい。

【0020】 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種が20重量%よりも少ないとガラス化が不可能であり、50重量%よりも多いとセラミックスと複合化した場合、焼成後の磁器中にガラス成分が増えて Q 値劣化の原因となる。 Al_2O_3 および B_2O_3 のうちの少なくとも1種は20～40重量%が望ましい。

【0021】これによって、他のセラミックフィラーとの混合組成物において、低温での焼結性を高めることができる結果、このガラスを少量添加することによって、低温での焼結を可能にすることができる。

【0022】また、このガラスは、単体で $30\sim300^\circ C$ の熱膨張係数(α)が $80\sim150\times10^{-7}/^\circ C$ であることが望ましく、これにより他のセラミックスとの混合組成物によって形成される磁器の熱膨張係数を高めることができる。

【0023】かかるガラスを作製するには、まず、原料粉末として、 SiO_2 と、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、及び $SrCO_3$ の群から選ばれる少なくとも1種、 Al_2O_3 、及び B_2O_3 の1種または2種以上、 Li

ZrO_2 、 Na_2CO_3 、及び K_2CO_3 の群から選ばれる少なくとも1種の各粉末を用い、これらを所定比率で秤量、混合し、溶解した後、粉砕する。

【0024】具体的には、原料粉末を上記組成となるように秤量して乾式にて混合し、連続熔解炉等によって1200℃以上、特に1500℃以下で溶解した後、1対の冷却された金属ロール間に熔融物を通す（ロールアウト）ことによって急冷してリボン状のガラス成形体を作製する。得られたリボン状ガラス成形体を、乾式で粉砕する。乾式粉砕にあたっては、先ず、ボールミルにて粗粉砕を行った後、風力分級を行いながらさらに微粉砕を行うことによって、所定の粒度分布のガラス粉末を得ることができる。

【0025】本発明によれば、上記の乾式粉砕によって最終的に得られるガラス粉末の平均粒径が1～3μmであることが望ましい。これは、平均粒径を1～3μmとすることによって後述するセラミックスとの複合化にあたって、セラミックスとガラスとの混合分散性を向上させることができる結果、低軟化ガラスの熱特性を安定かつ効果的に引き出すことが可能となる。

【0026】なお、ガラス粉末の原料は、上記の炭酸塩以外にも熱処理により酸化物を生成する水酸化物、硝酸塩等の金属塩を用いても良い。

【0027】また、本発明のガラスは、上記の成分が、合計で95重量%以上、特に99重量%以上含有されていることが必要であり、95重量%よりも少ないと、所望の特性が得られない場合がある。なお、このガラス中には不可避不純物として、Zr、Fe、Hf、Sn、P等が含まれることもある。また、本発明の特性を損なわない範囲であれば、 MnO_2 、 Ag_2O 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 ZnO 、 CuO 、 Co_3O_4 、 RuO_2 の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を意図的に添加することもできる。但し、それらの合計量は、上記の理由から酸化物換算で5重量%以下、特に1重量%以下であることが必要である。

【0028】本発明の上記低軟化点ガラスは、軟化点が非常に低いことに伴い、他のセラミックス粉末と混合し焼成する場合に、少量の添加によって低温での焼結性を高めることができる。そのために、ガラスの残存に伴って磁器のQ値が低下するのを防止し、高いQ値の磁器を得ることができる。

【0029】上記ガラスと混合されるセラミックスとしては、 MgTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 BaTi_4O_9 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $(\text{Mg}, \text{Ti})_2(\text{BO}_4)\text{O}$ 、 ZrO_2 の群から選ばれる少なくとも1種のセラミックスが挙げられる。これらの中で、所望の特性に応じて適宜選択される。例えば、誘電率 ϵ_r が20未満のものを得るためには、上記の中でも、 MgTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $(\text{Mg}, \text{Ti})_2(\text{BO}_4)\text{O}$ 、 ZrO_2 の群から

選ばれる少なくとも1種が好適であり、また誘電率 ϵ_r が20以上のものを得るためには、上記の中でも SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTi_4O_9 、 TiO_2 の群から選ばれる少なくとも1種が好適に選択される。

【0030】本発明によれば、上記セラミックス粉末100重量部に対して、前記低軟化点ガラスを1～20重量部、特に3～15重量部の割合で添加することによって、1050℃以下の低温での焼成を実現することができる。これによって磁器のQ値を高めることができる。

【0031】ガラス量を上記の範囲に限定したのは、上記ガラス量が1重量部よりも少ないと、低温での焼結性に効果がなく、Cuなどの低抵抗導体との同時焼成ができなくなり、逆に20重量部を超えると磁器全体に占めるガラス量が増加するため、磁器のQ値が低下するためである。低軟化点ガラスの配合量は焼結性を維持し、高いQ値を得るという観点から前記セラミックス粉末に対して3～15重量部であることが望ましい。

【0032】上記セラミックスとガラスとからなる磁器を作製するには、上記のセラミックスと低軟化点ガラスとを所定比率で混合した後、さらに有機バインダーなどの成形助剤を添加混合し、これをプレス成形、ドクターブレード法やカレンダーロール法などによるシート成形法などの周知の成形方法によって成形する。そして、この成形体を大気中で400～600℃で加熱して成形助剤を分解除去した後、さら1050℃以下、特に870～920℃の低温で焼成することによって、アルキメデス法によって測定される吸水率が0.1%以下の高密度の磁器を得ることができる。

【0033】上記のようにして得られる本発明の磁器は、ガラス量が少ないことから、ガラスの残存に伴うQ値の低下が抑制される結果、測定周波数2GHzでのQ値が2000以上、特に3000以上の特性を有する磁器を得ることができる。また、比誘電率も用いるセラミックスに応じて5～90の範囲に適宜調整することも可能となる。

【0034】さらに、かかる磁器は、高いQ値を有することから、特に1GHz以上の高周波信号を伝送させる配線基板における絶縁基板材料として好適である。かかる磁器は低温で焼成が可能となるために、AgやCuを主成分とする導体との同時焼成が可能となる。配線基板としては、高周波用の半導体素子をキャビティ内に収納した公知の半導体素子収納用パッケージや、マイクロストリップ線路やコプレーナ線路などの高周波回路が形成されたり、コンデンサ素子や抵抗素子などの電子部品を表面実装した高周波用回路基板、アンテナ用送受信の各種基板などが挙げられる。

【0035】また、本発明における低軟化低ガラスは、単体での30～300℃の熱膨張係数(α)が80～150×10⁻⁷/℃と高いことから、他のセラミックスとの組み合わせによって磁器の熱膨張係数を80～150

$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ に制御することができ、特に上記の熱膨張係数の磁器を絶縁基板として用いることによって、混合組成物によって形成される磁器の熱膨張係数を高めることができる。

【0036】その結果、かかる配線基板をエポキシ樹脂などを含む絶縁材料を絶縁基板とするマザーボードとの熱膨張差を近似させることができるために、配線基板をマザーボード表面に表面実装した場合において、温度変化が激しい環境下においても熱膨張差に起因する磁器中の内部応力の発生を抑制するため配線基板のマザーボードへの実装信頼性を向上させることができる。

【0037】

【実施例】実施例1

原料として純度99.9%以上の、 SiO_2 、98.9%以上の Al_2O_3 、及び B_2O_3 、さらにアルカリ土類炭酸塩(MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3)

*

ガラス No.	SiO_2 wt%	MgO wt%	CaO wt%	BaO wt%	SrO wt%	合計 wt%	Al_2O_3 wt%	B_2O_3 wt%	合計 wt%	Li_2O wt%	Na_2O wt%	K_2O wt%	合計 wt%	軟化点 $^{\circ}\text{C}$	α $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
1	14.5		24.9	27.4		52.3		25.0	25.0	8.2			8.2	476	123
2	17.0		19.7	21.5		41.2		29.2	29.2	12.6			12.6	462	123
3	18.8	22.0		24.3		46.3		32.4	32.4	2.5			2.5	600	92
4	25.4	9.8		10.8		20.6		44.0	44.0	10.0			10.0	580	86
5	17.6		20.6	22.6		43.2		30.4	30.4	5.2	3.6		8.8	526	108
*6	32.2							55.3	55.3	12.5			12.5	670	78
7	17.0		18.9	21.8		41.7		29.3	29.3	1.7	10.3		12.0	526	114
8	24.1		9.3	10.2		19.5		41.7	41.7	4.8		9.9	14.7	558	95
9	19.1		18.8	20.5		39.3	9.5	17.1	26.6	15.0			15.0	441	100
10	13.2			59.0		59.0		22.7	22.7	5.1			5.1	511	115
11	14.8		6.9	47.1		54.0		25.4	25.4	5.8			5.8	569	109
*12	28.8		30.0	30.3		60.3		8.4	8.4	2.5			2.5	620	90
13	16.1		19.4		21.2	40.6		27.8	27.8	15.5			15.5	415	136
14	15.5		18.7	20.5		39.2		26.7	26.7	18.6			18.6	393	143
15	22.1		19.9	21.7		41.6		23.7	23.7	12.6			12.6	464	122
16	12.6			56.2		56.2		21.8	21.8	9.4			9.4	446	132
17	17.3		20.5	22.7		43.2		29.8	29.8	9.7			9.7	491	113
18	16.7		19.5	21.3		40.8		28.5	28.5	7.0	7.0		14.0	474	121
19	17.5		18.0	12.0		30.0	20.0	12.0	32.0	20.5			20.5	580	110
20	17.5		18.0	12.0	10.0	40.0		29.5	29.5	13.0			13.0	440	130
21	20.0		21.0	19.0		40.0		40.0	40.0					550	95
22	20.0		18.0	12.0		30.0		50.0	50.0					450	110
*23	12.0		17.9	17.1		35.0		20.0	20.0	33.0			33.0	失透	—
*24	17.0		4.0	3.0		7.0		50.0	50.0	13.0	13.0		26.0	650	90
*25	8.0		20.5	22.7		43.2		40.0	40.0	8.8			8.8	失透	—

*印は本発明の範囲外

【0041】本発明の試料No. 1~18は、いずれも軟化点が600℃以下で、熱膨張係数が $80\sim 150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の特性を有し、低温焼成基板添加用ガラスとして好適なガラス物性を有した。

【0042】これに対して、組成比率が本発明の範囲外である試料No. 6、12、23~25は、いずれも軟化点が600℃を超えており、目的とする特性が得られなかった。

実施例2

原料として純度99%以上の、 MgTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 BaTiO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、および $(\text{Mg}, \text{Ti})_2(\text{BO}_4)$ O合成物と表1に示したガラスフリットを、表2に示す割合となるように秤量し、純水を媒体とし、 ZrO_2 ボールを用いたボールミルにて20時間湿

* O_3)、アルカリ金属炭酸塩(Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)を、表1に示す割合となるように秤量し、1時間乾式混合を行った。

【0038】次に、この混合物を連続溶解炉にて1400℃で熔融した後、ロールアウトにより約0.5mm厚のリボン状成形体を得た。このリボン状成形体を、ボールミルにて100メッシュ以下まで乾式粉碎した後、風力分級を行いながら ZrO_2 ボールミルにて平均粒径が1.5 μm になるように粉碎した。

10 【0039】ロールアウト後のリボン状のガラス成形体を用いて30~300℃で熱機械的分析にて熱膨張係数を、ガラス粉末を用いてDTAにてガラスの軟化点を測定した。

【0040】

【表1】

式混合し、粉碎後の平均粒径を2.0 μm 以下とした。

【0043】次に、この混合物を乾燥して脱水し、800℃で1時間仮焼した。この仮焼物を、粉碎粒径が1.4 μm 以下になるように粉碎し、誘電特性評価用の試料として直径60mm高さ2mmの円柱状に1ton/cm²の圧力でプレス成形し、大気中で910~1050℃で2時間焼成して、直径50mm、高さ1mmの円柱状の磁器を得た。

【0044】得られた磁器に対して、アルキメデス法によって吸水率を測定するとともに、30~300℃で熱機械的分析にて熱膨張係数を測定した。また、磁器の誘電特性の評価は、上記の試料を用いて誘電体円柱共振器法にて周波数2GHzにおける比誘電率とQ値を測定した。

50 【0045】

【表2】

試料 No.	セラミックス 種類 含有量 (重量部)		ガラス種		焼成条件			吸水率 %	脱粘係数 $\times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$	Q値	比誘電率
			種類 表1No.	含有量 (重量部)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (hr)	雰囲気				
1	SiO ₂	100	1	3	1050	1	Air	0.03	120	2000	6
2	Al ₂ O ₃	100	2	20	980	1	Air	0.01	95	2000	9
3	ZrO ₂	100	2	20	980	1	Air	0.01	95	2000	9
4	MgTiO ₃	30, Mg ₂ SiO ₄	2	16	910	1.3	Air	0.02	107	2000	10
5	(MgTiO ₃ ,BO ₂)O	100	2	10	910	1.3	Air	0.03	110	3000	16
6	MgTiO ₃	95, CaTiO ₃	2	15	910	1.3	Air	0.03	107	4000	19
7	BaTi ₄ O ₉	100	2	15	910	1.3	Air	0.04	110	3500	35
8	MgTiO ₃	5, SrTiO ₃	15	20	920	1.5	Air	0.04	100	2200	120
9	TiO ₂	100	15	15	920	1.5	Air	0.05	95	3000	90
*10	MgTiO ₃	100	6	20	1050	2	Air	0.15	75	500	15
*11	MgTiO ₃	100	12	20	1050	2	Air	0.15	85	1600	17
*12	Mg ₂ SiO ₄	100	24	20	1050	2	Air	0.18	90	800	7
*13	Mg ₂ SiO ₄	100	25	20	1050	2	Air	0.17	50	700	8

*印は本発明の範囲外

【0046】本発明の軟化点ガラスを用いた試料No. 1～9は、ガラス量が20重量%以下であっても、いずれも1050℃以下の焼成温度で吸水率0.1%以下に緻密化されており、比誘電率が6.0～120、Q値が2000以上の優れた誘電特性を有するものであった。*

*【0047】これに対して、軟化点が600℃よりも高い試料No. 6、12、24、25のガラスを用いた場合、ガラス量が20重量%では吸水率0.1%以下の緻密な磁器を得ることができず、Q値が小さいものであった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01B 3/08

H01G 4/12

H01P 7/10

識別記号

358

FI

H01G 4/12

H01P 7/10

C04B 35/00

テコード(参考)

358 5J006

J

F ターム (参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08
AA09 AA10 AA16 AA17 AA35
AA36 AA37 BA09 BA24 GA13
GA27
4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06
AA11 AA12 AA28 AA29 AA30
BA09 BA24 GA11
4G062 AA01 BB01 BB05 DA04 DB04
DB05 DC04 DC05 DD01 DE01
DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01
EC02 EC03 ED04 ED05 ED06
EE04 EE05 EE06 EF04 EF05
EF06 EG04 EG05 EG06 FA01
FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM31 NN26 NN29
PP01 PP02 PP03 PP05 PP09
5E001 AB03 AE00 AE01 AE02 AE03
AE04
5G303 AA01 AA02 AA05 AB08 AB15
AB17 BA12 CA03 CB01 CB02
CB03 CB06 CB14 CB16 CB17
CB20 CB30 CB32 CB35 DA04
5J006 HC07